

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3638931 A1

⑳ Aktenzeichen: P 36 38 931.5
㉔ Anmeldetag: 14. 11. 86
㉕ Offenlegungstag: 2. 7. 87

⑤① Int. Cl. 4:
C01 B 33/02
C 01 B 33/00
H 05 B 6/64
B 01 J 19/12
C 30 B 29/06

Behördeneigentum

DE 3638931 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
28.12.85 KR 9938/85

⑦① Anmelder:
Korea Research Institute of Chemical Technology,
Daejon Chungnam, KR

⑦④ Vertreter:
Rücker, W., Dipl.-Chem., Pat.-Anw., 3000 Hannover

⑦② Erfinder:
Yoon, Poong, Seoul/Soul, KR; Song, Yooungmok,
Daejon, Chungnam, KR

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von hochreinem polykristallinem Silizium

Beschrieben wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Gewinnung von hochreinem polykristallinem Silizium durch thermische Zersetzung oder Wasserstoffreduktion eines gasförmigen halogenierten Silizium in einem fluidisierten Bett hochreiner Siliziumteilchen, die mittels Mikrowellen erwärmt werden.

DE 3638931 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung hochreinen polykristallinen Siliziums durch Niederschlagung von Silizium auf hochreine Siliziumteilchen aus siliziumhaltigem Gas, wie Silan, Dichlorsilan, Trichlorsilan oder Tribromsilan, gekennzeichnet durch einen Reaktor mit einem fluidisierten Bett, in welches zusammen mit Siliziumimpfteilchen ein Reaktionsgas durch ein Einleitungsrohr eingeleitet wird, Mikrowellen zugeführt werden, um die fluidisierten Teilchen zu erhitzen, so daß sich darauf Polysiliziumteilchen niederschlagen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hochreinen polykristallinen Siliziumteilchen durch Mikrowellen erhitzt werden.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Wärmeerzeuger (1), in welchem ein Abschirmungsschild (23) gegen Mikrowellen im mittleren Teil installiert ist, einen vertikalstehenden Quarzreaktor auf der Mittellinie des Wärmeerzeugers, Mikrowellenführungsrohre (19), die von Mikrogeneratoren (18) zu dem Wärmeerzeuger führen, wenigstens eine Gasabspermembran (22) innerhalb eines jeden Mikrowellenführungsrohres (19), wobei der obere Teil des Quarzreaktors mit einem Halter (5) eines Gasauslaßrohres (3) mittels einer Feder (6) verbunden ist und das untere Ende mit einem Gaseinleitungsrohr (11) versehen ist, das sich von dem Wärmeerzeuger (1) zu einem Vorwärmer oder Verdampfer (15) erstreckt und einer Gasverteilungsplatte (16) zuführt.
4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Querschnitte der Mikrowellenführungsrohre (19) rechteckig sind und beide Rohre auf gegenüberliegenden Seiten E- und H-förmig gestaltet sind.
5. Vorrichtung nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mikrowellenführungsrohr zylindrischen Querschnitt hat, an das sich ein Verbindungsrohr (190) anschließt und das im Zentrum dieses Rohres vertikal der Quarzreaktor (2) angeordnet ist, wobei sich das Mikrowellenführungsrohr von dem Mikrowellengenerator (18) zum oberen Ende des Wärmeerzeugers (1) erstreckt, eine Gasabsperplatte (22) innerhalb des Mikrowellenführungsrohres angeordnet ist, das obere Teil des Quarzreaktors direkt mit einem Gasauslaßrohr (3) verbunden ist und das untere Ende so gestaltet ist, daß Reaktionsgas nicht in den Wärmeerzeuger eintreten kann und das untere Ende sich bis zu der Gasverteilungsplatte und über ein Einlaßrohr bis zu einem Verdampfer oder Vorwärmer (17) erstreckt.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß hochreines Polysilizium oder hochreines Siliziumkarbid für den Reaktor anstelle des Quarzes verwendet wird, wobei das obere Teil des Reaktors aus Quarz oder einem anderen Material gebildet ist, welches für Mikrowellen durchlässig ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß Kühlkanäle (26, 13) zwischen der Wand des Wärmeerzeugers und der äußeren Wand des Quarzreaktors sowie der Gasverteilungsplatte vorgesehen sind.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekenn-

zeichnet, daß getrennte Kühlkanäle in Form eines Doppelwandrohres aus Quarz außerhalb der Wand des Quarzreaktors gebildet sind.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung polykristallinen Siliziums und auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines hochreinen polykristallinen Siliziums, das durch eine thermische Dekomposition oder Wasserstoffreduktion einer gasförmigen halogenierten Siliziumverbindung, beispielsweise eines Silans (SiH_4), eines Dichlorsilans (SiH_2Cl_2), eines Trichlorsilans (SiHCl_3) und eines Tribromsilans (SiHBr_3) auf hochreine Siliziumteilchen in einem Reaktor mit fluidisiertem Bett, das durch Mikrowellen erhitzt ist, niedergeschlagen wird sowie auf die dazugehörige Vorrichtung.

Typische Verfahren und Vorrichtungen sind in dem Siemens-Verfahren veröffentlicht, wonach Silizium durch Reduktion von Trichlorsilan oder Dichlorsilan mittels Wasserstoff auf einen mittels elektrischer Widerstandsheizung erhitzten Siliziumstaub niedergeschlagen wird. Dieses Verfahren ist in der amerikanischen Patentschrift 32 86 085 beschrieben. Ein Verfahren von Komatsu, wonach Silizium durch thermische Zersetzung eines Silans niedergeschlagen wird, ist beschrieben in den amerikanischen Patentschriften 41 48 814 und 41 50 168.

Im ersteren Verfahren wird der Siliziumstaub auf Temperaturen von ungefähr 1000 bis 1200°C durch Widerstandsheizung erhitzt, während nach dem letzteren Verfahren die thermische Zersetzung bei Temperaturen von ungefähr 800°C erfolgt. Die Reaktoren für beide Verfahren sind vom gleichen Typ und bestehen aus einem glockenförmigen Behälter aus Glas oder rostfreiem Stahl, was den Vorteil hat, daß die Reaktorwand unter 300°C durch ein Kühlmittel, beispielsweise Wasser oder Luft, abgekühlt werden kann, so daß sich Silizium nicht auf der Innenwand niederschlägt, haben aber den Nachteil, daß die Bildungsrate von Polysilizium niedrig ist, während der Energieverbrauch pro Einheit hoch ist zufolge des "batch"-Verfahrens durch die Verwendung der Siliziumstange, die nur eine kleine Oberfläche dem Niederschlag zur Verfügung stellt.

Um die Nachteile dieser Verfahren zu beseitigen bzw. beträchtlich zu verringern, wird erfindungsgemäß ein Verfahren vorgeschlagen mit einem fluidisierten Bett, so daß das Silizium in dem siliziumhaltigen Gas auf Siliziumteilchen niedergeschlagen wird, die eine große Oberfläche bilden und durch das siliziumhaltige Gas und ein Trägergas fluidisiert werden.

Das Verfahren mit einem fluidisierten Bett, wie es oben erwähnt ist, verwendet im allgemeinen jedoch eine von außen erfolgende Erwärmung, beispielsweise Widerstandsheizung, wie das in den amerikanischen Patentschriften 31 02 861, 31 02 862, 42 07 360 und 39 63 838 und den bekanntgemachten japanischen Anmeldungen 59/45916,

59/45917 und 57/135708 beschrieben ist, so daß die Temperatur des Reaktors höher ist als die des zu erhitzenden Materials, wodurch Niederschläge auf die Wand erfolgen. Dieses Erwärmungs- oder Erhitzungsverfahren ergibt ganz beträchtliche Wärmeverluste an die Umgebung des Systems, und es ist auch sehr schwierig, einen Reaktor großen Durchmessers zu bauen, weil die Wärmeversorgung für das chemische Verfahren des

Niederschlag aus dampfförmiger Atmosphäre begrenzt ist. Insbesondere entsteht bei der thermischen Zersetzung eines Silans oder eines Dichlorsilans ein Siliziumniederschlag auf der Innenwand des Reaktors, wodurch nicht nur das innere Volumen des Reaktors reduziert wird, sondern weil die Wärmeleitung sich verschlechtert, so daß es schwierig oder gar unmöglich ist, den Betrieb weiterhin aufrechtzuerhalten. Außerdem kann bei der Verwendung eines Reaktors aus Quarz dieser springen, wenn der Reaktor abgekühlt wird zufolge der unterschiedlichen thermischen Expansion zwischen dem Quarzreaktor und dem niedergeschlagenen Silizium (US-PS 39 63 838).

Die innere Anordnung eines Heizkörpers anstelle einer äußeren Erwärmung des Systems wurde als Mittel zur Verringerung des Effekts der oben erwähnten Nachteile vorgeschlagen. Bei einem Verfahren jedoch, welches eine innere Wärmequelle verwendet, wird das Silizium auf der Oberfläche des Heizkörpers niedergeschlagen, so daß es wiederum unmöglich ist, das Verfahren lange Zeit durchzuführen, und außerdem ergeben sich Probleme hinsichtlich der Wartung und des Austausches des Heizkörpers, wenn dieser Widerstandsheizkörper aus Polysilizium in den Reaktor eingeführt wird. Insbesondere ist die Verwendung der Anordnung des Heizkörpers im Innern begrenzt, weil der Heizkörper selbst Probleme ergibt, eine gute Fluidisierung zu erzeugen und Kontamination zu verhüten bzw. auszuschalten wegen des direkten Kontakts mit Siliziumteilchen und weil in dem Reaktor ein bestimmtes Volumen beansprucht wird, welches den Wirkungsgrad des Reaktors und den Heizeffekt reduziert.

Die Erfindung wird nun beispielsweise anhand der beigefügten Zeichnung näher erläutert.

Es stellen dar:

Fig. 1 eine Ausgestaltung der Vorrichtung gemäß der Erfindung,

Fig. 2 wichtige Teile der Fig. 1 und

Fig. 3 eine weitere Ausgestaltung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung.

Ein Mikrowellenheizkörper hat den Vorteil, daß die Temperatur der Wand niedriger ist als die des zu erwärmenden Materials, weil die Wärme nicht innerhalb des Quarzes zufolge des Durchgangs der Mikrowelle durch die Wand erzeugt wird. Demgegenüber wird die Wärme erzeugt innerhalb des Materials, welches zu erwärmen ist durch Molekularreibung zufolge der polarisierten Schwingungen innerhalb des elektromagnetischen Feldes, welches durch die Mikrowellen erzeugt wird. Außerdem ist es möglich, den Niederschlag von Silizium auf der Innenwand zu verhindern durch die Kühlung der Reaktorwand auf die gewünschte Temperatur mittels eines Kühlmittels, das auf die Außenseite der Reaktorwand gerichtet wird. Mikrowelle wird verwendet, um die Siliziumteilchen des fluidisierten Bettes des Reaktors zu erhitzen, die eine große Heizfläche darstellen. Folglich werden gemäß der Erfindung lange Arbeitsperioden möglich und eine große Menge eines hochreinen polykristallinen Siliziums kann kontinuierlich erzeugt werden.

Fig. 1 zeigt die Ausgestaltung einer Vorrichtung für die Gewinnung hochreinen polykristallinen Siliziums durch das neue Heizverfahren eines Reaktors mit fluidisiertem Bett gemäß der vorliegenden Erfindung. 1 ist der Wärmeerzeuger, der aus einem Material, wie rostfreier Stahl, besteht, das hohen Temperaturen widersteht und Mikrowellen ohne Verlust reflektiert. 2 ist der zylindrische, aus Quarz bestehende Reaktor, der im

Zentrum des Wärmeerzeugers 1 angeordnet ist. Das obere Ende des Quarzreaktors 2 ist mit einem Gasauslaß 3 am oberen Ende des Wärmeerzeugers 1 versehen. Der Gasauslaß 3 ragt nach außen durch und ist in loser Form aufgesetzt, und eine Graphitdichtung 4 liegt an der Verbindungsstelle mit dem Quarzreaktor 2. Die Graphitdichtung 4 wird von einem Halter 5 gehalten, der auf der Seite des Gasauslasses 3 liegt und der von einer Feder 6 in axialer Richtung beaufschlagt ist. Die Verbindung wird somit durch den Federdruck über den Halter 5 auf den Quarzreaktor in dichtender Weise gehalten, selbst dann, wenn der Reaktor sich in kleinen Beträgen bewegt. Das Rohr 7, über welches Impfteilchen zugeführt werden, durchdringt die Wand des Gasauslaßrohrs 3. Das untere Ende des Impfteilchenzuführungsrohres erstreckt sich in das Innere des Quarzreaktors 2 hinein, während das andere Ende des Rohres nach außen ragt und als Trichter 8 ausgebildet ist. Das obere Teil des Wärmeerzeugers 1, durch das das Gasauslaßrohr 3 nach außen ragt, wird durch eine Teflondichtung 9 und einen Halter 10 gasdicht verschlossen.

Das Gaseinleitungsrohr 11 ist mit dem unteren Ende des Wärmeerzeugers 1 verbunden und eine Gasverteilungsplatte 12 ist zwischen das Gaseinlaßrohr 11 und das untere Ende des Quarzreaktors 2 eingefügt. Ein Kühlmittelweg 13 ist in der Gasverteilungsplatte 12 gebildet. Ein Auslaßrohr 14 für Teilchen ist mit dem unteren Teil des Quarzreaktors verbunden und erstreckt sich zu einem Siliziumsammelbehälter 15. Eine Graphitdichtung 16 verhindert den Austritt von Reaktionsgas an der Stelle zwischen dem Quarzreaktor 2 und dem Wärmeerzeuger 1.

Ein Verdampfer bzw. Vorwärmer 17 ist in der Nähe des oben erwähnten Gaseinlasses 11 angeordnet. Mikrowellengeneratoren 18 sind auf beiden Seiten des Wärmeerzeugers 1 angeordnet. Ein E-förmig gestaltetes Mikrowellenführungsrohr 20 und ein H-förmiges Mikrowellenführungsrohr 21 von den Mikrowellengeneratoren 18 sind symmetrisch mit dem unteren Teil des Wärmeerzeugers 1 verbunden. Diese Mikrowellenführungsrohre 19, 20 und 21 sind vorzugsweise aus rechteckigem Aluminiumrohr gebildet, welches unwesentlich kleine Verluste an Energie in der Mikrowellenübertragung ergibt. Diese führen Mikrowellen von einem Magneten (in der Figur nicht gezeigt) der Mikrowellengeneratoren 18 dem Wärmeerzeuger 1 zu.

Auf dem Wege zu dem E-förmigen Mikrowellenführungsrohr 20 und dem H-förmigen Mikrowellenführungsrohr 21 sind mehrere Gasabspermmembranen eingebaut. Diese Gasabspermmembranen 22 dienen dazu, den Strom von Kühlmittel für die Quarzreaktorwand 2 in dem Wärmeerzeuger 1 in die Mikrowellengeneratoren 18 zu verhindern und bestehen vorzugsweise aus Quarz, Pyrex oder Teflon, die gute Mikrowellendurchgangseigenschaften besitzen. Außerdem ist ein Schild 23 in der Mitte im Innern des Wärmeerzeugers 1 angeordnet, um Mikrowellen abzuschirmen. Dieses Mikrowellenabschirmungsschild 23 besteht aus einem Metall, welches Mikrowellen reflektiert, so daß das Volumen, in das Mikrowellen eindringen können, auf das Material, welches zu erhitzen ist, begrenzt ist. Dadurch wird die Mikrowellendichte hoch genug, um eine gute Mikrowellenerwärmung des Materials zu erreichen.

In der oben beschriebenen Vorrichtung werden Siliziumimpfteilchen in den Quarzreaktor hinein durch das Impfteilchenzuführungsrohr 7 von dem Trichter 8 aus eingeführt. Der Mikrowellengenerator 8 erzeugt Mikrowellen, die in den Quarzreaktor 2 in das Innere des

Wärmeerzeugers 1 eindringen und dabei in die Siliziumteilchen und so ein fluidisiertes Bett A bilden.

Bei dem so gebildeten elektromagnetischen Feld findet in dem Siliziumimpfteilchen eine Reibung statt, die durch polarisierte Schwingungen erzeugt wird und die Impfteilchen selbst auf Reaktionstemperaturen zwischen 600 und 1200°C erwärmt. Im allgemeinen werden Mikrowellen von 915 oder 2450 MHz verwendet. Siliziumhaltiges Gas als Reaktant wird über das Gaszuleitungsrohr 11 zugeführt mit Wasserstoff als Trägergas, nachdem dieses auf ungefähr 300°C in dem Verdampfer oder Vorwärmer 17 erwärmt worden ist. Das eingeleitete Gas wird in dem Quarzreaktor 1 durch die Gasverteilungsplatte 12 dispergiert und vermischt sich mit dem fluidisierten Bett A. Das fluidisierende Gas erleidet eine thermische Dekomposition oder Wasserstoffreduktion, wenn es mit den heißen Siliziumimpfteilchen zusammentrifft und ein Niederschlag erfolgt auf der Oberfläche der Impfteilchen in Form eines chemischen Dampfes, wodurch die Impfteilchen größer werden. Entsprechend große Teilchen fließen durch das Auslaßrohr 14 und werden in dem Behälter 17 aufgefangen.

In dem oben erwähnten Verfahren werden Siliziumteilchen kontinuierlich produziert, weil Siliziumimpfteilchen und reagierendes Gas kontinuierlich zugeführt werden. Außerdem werden By-Produktgas oder nicht-reagiertes Gas bei dem oben genannten Verfahren wiedergewonnen und erneut verwandt. Es wird aus dem Rohr 3 einer Wiedergewinnungsvorrichtung zugeführt, die in der Zeichnung nicht dargestellt ist.

In dem Maße, wie die Reaktion fortschreitet, wird die Gasverteilungsplatte 12 durch Wärmeübergang von den heißen Siliziumteilchen aus erwärmt, so daß die Siliziumteilchen in dem fluidisierten Bett A normalerweise nicht fluidisierbar sind, nachdem die Reaktion eine lange Zeitspanne gelaufen ist, weil Silizium sich auf der Oberfläche der Gasverteilungsplatte 12 absetzt zufolge des durch die Platte hindurchströmenden Reaktionsgases.

Dieses Problem kann dadurch bewältigt werden, daß man die Gasverteilungsplatte unter 400°C abkühlt durch Zirkulation eines Kühlmittels, beispielsweise Wasser oder Stickstoff, wie das in Fig. 1 gezeigt ist. Das gleiche Problem wie oben kann an der Quarzwand des Reaktors auftreten, indem sich dort Silizium auf der Innenwand niederschlägt, wodurch das Volumen im Innern verringert wird. Deshalb soll die Innenwand des Quarzreaktors 2 unter die Reaktionstemperatur des siliziumhaltigen Gases durch ein Kühlmittel abgekühlt werden, welches die Kühlkanäle 25 zwischen der Innenwand des Wärmeerzeugers 1 und der Außenwand des Quarzreaktors 2 durchströmt, wodurch das oben erwähnte Problem vermieden wird. Außerdem kann der Quarzreaktor 2 getrennt Kühlkanäle 26 zwischen Doppelwänden enthalten.

Wenn Siliziumimpfteilchen durch Mikrowellen in dem Quarzreaktor 2 erwärmt werden, dehnt sich der Reaktor durch Wärmeübergang aus. Der Wärmeerzeuger 1 erfährt aber keine thermische Expansion, und daher kann der Reaktor 2 springen. Um dies zu verhindern, ist erfindungsgemäß die Feder 6 vorgesehen, die den Halter 5 des Auslaßrohres 3 beaufschlagt, so daß jede Beschädigung, die durch thermische Expansion des Quarzreaktors 2 auftreten könnte, vermieden ist.

Fig. 2 zeigt die Ausgestaltung des E-förmigen Mikrowellenführungsrohres 20 und des H-förmigen Mikrowellenführungsrohres 21. Beide Mikrowellenführungsrohre haben rechteckigen Querschnitt und liegen einan-

der in verschiedener Weise, wie in Fig. 1 gezeigt, gegenüber. Mikrowellenmodi 24 werden von den Mikrowellengeneratoren dem Wärmeerzeuger 1 sich kreuzend von gegenüberliegenden Seiten zugeführt, so daß die Mikrowellen, die von einander entgegengesetzten Richtungen kommen, sich nicht stören. Weiterhin sind E-förmige und H-förmige Mikrowellenführungsrohre so einander gegenüberliegend angeordnet, daß die Größe des Mikrowellengenerators verringert und Energieverbrauch ebenfalls verringert werden kann.

In der vorbeschriebenen Ausgestaltung des Systems ist es erforderlich, wenigstens zwei bzw. ein Paar Mikrowellengeneratoren zu installieren, um eine gleichmäßige Erwärmung zu erzielen. Wenn Mikrowellen von oben dem Wärmeerzeuger 1 zugeführt werden, kann ein Mikrowellengenerator ausreichen.

Fig. 3 zeigt eine andere Ausgestaltungsform der oben beschriebenen Vorrichtung, die diese Zuführung der Mikrowellen von oben auf den Wärmeerzeuger zeigt. Es gelten die gleichen Bezugszahlen wie in Fig. 1. Das Mikrowellenführungsrohr 19 ist mit dem oberen Ende des Wärmeerzeugers 1 verbunden. Der Querschnitt des Führungsrohres 19 ist im allgemeinen rechteckig oder kreisförmig. Wenn ein kreisförmiges Rohr verwendet wird, wird das anschließende Rohr 190 zur Verbindung mit dem Wärmeerzeuger 1 verwendet. Das Gasauslaßrohr 3 und das Einführungsrohr 7 für die Impfteilchen gehen durch das Mikrowellenführungsrohr 19 hindurch und sind mit dem Quarzreaktor 2 verbunden.

Insbesondere das obere Ende des Quarzreaktors 2 ist direkt mit dem Gasauslaßrohr 3 verbunden. Das untere Ende hat eine Gasdichtung, die verhindert, daß Reaktionsgas aus dem Wärmeerzeuger 1 entweicht, d. h. es ist ein O-Ring aus Graphit 300 als Dichtung zwischen den Flansch 100 des Wärmeerzeugers 1 und dem Flansch 200 des Quarzreaktors 2 eingefügt und der Gasverteilungsplatte 12, damit völlige Gasdichtigkeit herrscht.

Die obige Ausgestaltung benötigt nur einen Mikrowellenerzeuger 18, so daß man durch diese Ausgestaltung Kosten hinsichtlich Apparaturen, Wartung und Energie spart.

Aufgrund der erfindungsgemäßen Ausgestaltung kann hochreines Silizium als Reaktor verwendet werden anstelle des Quarzreaktors, aber in diesem Falle Quarzmaterial oder irgendein anderes Material, welches für Mikrowellen durchlässig ist, muß am oberen Ende 30 des Reaktors benutzt werden.

Verfahren für die Gewinnung hochreinen polykristallinen Siliziums gemäß der vorliegenden Erfindung werden nun in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

Ein Quarzreaktor mit einem inneren Durchmesser von 48 mm und einer Wanddicke von 2,5 mm und einer Höhe von 1000 mm ist innerhalb der Erwärmungsvorrichtung gemäß Fig. 1 installiert. Es werden als Wärmequelle Mikrowellen dem in dem Quarzreaktor enthaltenen fluidisierten Bett zugeführt, welches aus Siliziumteilchen von 60 bis 100 Maschen gebildet ist, und die Temperatur des fluidisierten Bettes wird oberhalb 700°C gehalten.

Das Reaktionsgas, bestehend aus 20 Mol-% Silan und 80 Mol-% Wasserstoff, wird dem fluidisierten Bett in einer Menge von 13,3 l/min bei Raumtemperatur über die Gasverteilungsplatte zugeführt, die vermittels Wasser gekühlt ist. Das Reaktionsgas ist auf 300°C vorge-

wärmt. Die Wand des Quarzreaktors wird vermittels strömenden Stickstoffes in dem Wärmeerzeuger gekühlt. Niedergeschlagene Polysiliziumgranalien fließen durch das Auslaßrohr, mit dessen Hilfe die Höhe des fluidisierten Bettes geregelt und bei etwa 150 mm gehalten wird, ab.

Polykristallines Silizium fällt in einer Menge von 162,5 g/h an bei einer Verfahrensdauer von 10 Stunden. Ein Siliziumniederschlag an der Quarzreaktorwand wurde nicht festgestellt.

Polykristallines Silizium dient zur Herstellung von monokristallinem Silizium und kann selbst als Grundmaterial für elektronische Artikel verwandt werden.

Bei den in der Anmeldung erwähnten Siebmaschen handelt es sich um Tyler-Siebmaschen.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß das Reaktionsgas, welches aus 10 Mol-% Silan und 90 Mol-% Wasserstoff bestand, direkt dem fluidisierten Bett in einer Menge von 13,9 l/min mit Raumtemperatur ohne Vorwärmung zugeführt wurde. Die Ausbeute an polykristallinem Silizium betrug im Mittel 82,8 g/h bei einer zehnstündigen Arbeitsweise.

Beispiel 3

Es wurde die Vorrichtung nach Beispiel 1 verwendet, wobei das Bett aus Siliziumteilchen von 40/60 Maschen und einer Höhe von 150 mm mit einem Reaktionsgas fluidisiert wurde, das aus einem Gemisch von 22 Mol-% Silan und 78 Mol-% Wasserstoff bestand, das in einer Menge von 36,4 l/min und mit Raumtemperatur zugeführt wurde, nachdem es vorher auf 300°C vorgewärmt wurde. Es ergab sich eine durchschnittliche Ausbeute von 268,1 g/h an polykristallinem Silizium bei einer Arbeitsdauer von 10 Stunden.

Beispiel 4

Dieses Beispiel wurde in einer Vorrichtung gemäß Anspruch 1 erarbeitet mit einem fluidisierten Bett aus Siliziumteilchen der Größe 40/60 Maschen und einer Höhe von 150 mm. Das Reaktionsgas enthielt 10 Mol-% Silan und 90 Mol-% Wasserstoff und wird in einer Menge von 11,5 l/min ohne Vorwärmung zugeführt. Die Ausbeute betrug an polykristallinem Silizium im Mittel 63 g/h bei einer zwanzigstündigen Arbeitsweise.

Beispiel 5

Es wurde eine Vorrichtung eingesetzt mit einem Quarzreaktor mit 98 mm innerem Durchmesser, 3 mm Wandstärke und einer Höhe von 1500 mm in einem zylindrischen Mikrowellenführungsrohr des Wärmeerzeugers gemäß Fig. 3, wobei die als Wärmequelle dienende Mikrowelle von oben dem fluidisierten Bett zugeführt wird.

2400 g Silizium in einer Teilchengröße von 60/100 Maschen wird in den Quarzreaktor über das Einleitungsrohr zugeführt und fluidisiert und auf einer Temperatur von 670°C gehalten. Das Reaktionsgas setzte sich aus 10 Mol-% Silan und 90 Mol-% Wasserstoff zusammen und wird dem fluidisierten Bett in einer Menge von 22,8 l/min mit Raumtemperatur über den Vorwärmer zugeführt. Die Wand des Quarzreaktors wird vermittels Stickstoff gekühlt. Nach einer Betriebsdauer

von einer Stunde fiel polykristallines Silizium in einer Menge von 151 g an. Es fand kein Niederschlag von Silizium an der Innenwand des Quarzreaktors statt.

Beispiel 6

Das fluidisierte Bett besteht aus 3200 g Silizium mit einer Teilchengröße von 60/100 Maschen wie in Beispiel 5 und wurde auf eine Temperatur von 700°C erwärmt. Das Reaktionsgas bestand aus 20 Mol-% Silan und 80 Mol-% Wasserstoff, welches dem fluidisierten Bett in einer Menge von 31,9 l/min mit Raumtemperatur über den Vorwärmer zugeführt wird. Eine Kühlung der Wand des Quarzreaktors mit einem Kühlgas findet nicht statt. Polykristallines Silizium fällt nach einer Stunde Arbeitszeit in einer Menge von 335 g an, und es findet auch ein leichter Siliziumniederschlag auf der Wand des Quarzreaktors statt.

Beispiel 7

Siliziumteilchen mit einer Maschenweite von 40/60 in einer Menge von 3200 g werden in den Reaktor gemäß Beispiel 5 eingeführt und die Temperatur des Bettes wird auf 700°C gebracht. Das Reaktionsgas besteht aus 10 Mol-% Silan und 90 Mol-% Wasserstoff, welches dem fluidisierten Bett mit einer Menge von 42,4 l/min, nachdem es auf 350°C in dem Vorwärmer vorgewärmt worden ist, zugeführt ist. Gleichzeitig wird die Wand des Quarzreaktors durch Stickstoffgas gekühlt. Nach einer Stunde Betriebszeit wird polykristallines Silizium in einer Menge von 270 g gewonnen. Ein Niederschlag von Silizium auf der einen Wand des Quarzreaktors wurde nicht festgestellt.

Die Erfindung soll sich nicht nur auf die Darstellungen in den beigefügten Zeichnungen, den Beispielen und der Beschreibung erstrecken, sondern auf alle Techniken, die sich direkt oder indirekt mit der oben beschriebenen Erfindung befassen.

3638931

Nummer: 36 38 931
 Int. Cl.⁴: C 01 B 33/02
 Anmeldetag: 14. November 1986
 Offenlegungstag: 2. Juli 1987

3638931

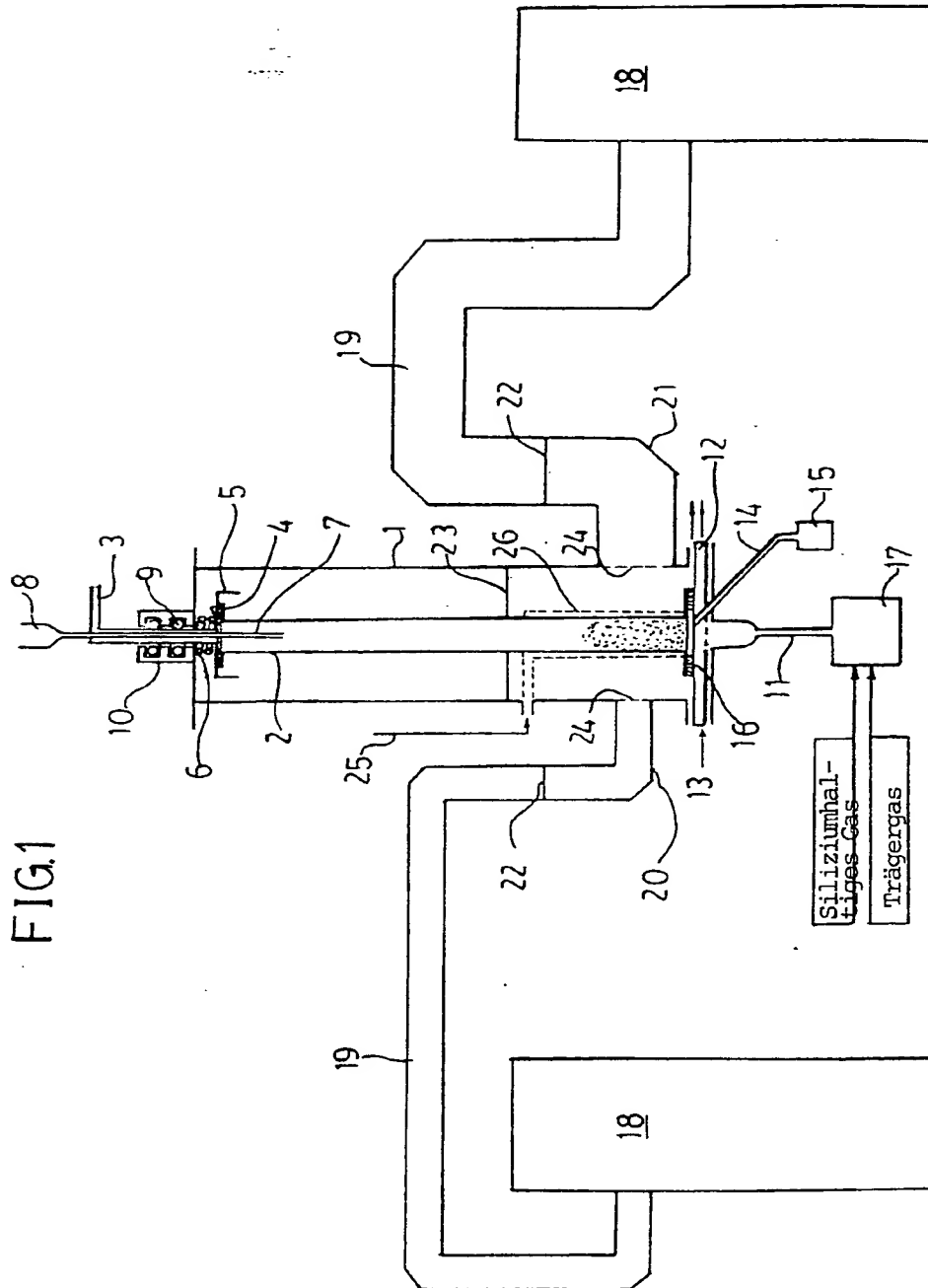


FIG.1

14-11-85

3638931

FIG. 2

